

Lectures - Thursday, June 25**L9****Micro and nanomaterials in forensic science
MIKRO A NANOMATERIÁLY VE FORENZNÍ OBLASTI****M. Kotrlý***Kriminalistický Ústav Praha, pošt. schr. 62/KÚP, 170 89 Praha 7*

Nanočástice a nanomateriály se nacházejí v velkém množství produktů, se kterými se lze v každodenním životě setkat, jejich přesná identifikace v důkazním řetězci může vést k přesnějšímu určení látky, může se jednat o vítaný markant vedoucí k vyloučení, nebo potvrzení stopy při vzájemných komparacích. Nanokompozity jsou dnes běžnou součástí automobilových laků, tiskových ochranných prvků apod., které jsou standardně k expertízám ve forenzní oblasti předkládány. Nanomateriály jsou také často jediný markant, kterým se liší originální výrobek od padělku.

KUP testoval možnosti identifikace mikro a nanočástic použitelné ve forenzní praxi. Byly použity analytické metody jak běžně dostupné ve standardně vybavených kriminalistických laboratořích, tak i postupy, které jsou pro studium nanomateriálů standardně využívány v jiných institucích. Z metod pro analýzu morfologie nejlepší výsledky u anorganických nanočástic dává dle očekávání transmisní elektronová mikroskopie (TEM), resp. vysoce rozlišující transmisní elektronová mikroskopie (HRTEM). Výsledky v zásadě srovnatelné, a pro oblast forenzní analýzy plně dostačující, ale poskytují i další metody, které jsou investičně dostupnější, a z hlediska kriminalistických analýz i univerzálnější, protože je lze využít i pro řadu dalších analýz. Jedná se zejména o autoemisi elektronovou mikroskopii (FESEM), popř. doplněnou o transmisní detektor (TE/STEM). Tato technika plně postačuje pro forenzní potřeby morfologických analýz materiálů a je využitelná i pro další expertízy, kde nedostačuje standardní SEM s termální katodou – např. zkoumání žárovek po dopravních nehodách (kontaktní mikroskopy), složitější případy křížových tahů v oblasti grafických zkoumání (včetně možností analýz v případech, kdy se psací pasta přímo nekříží s tiskem), apod. Vzorky pro tyto metody nevyžadují speciální přípravu a preparáty lze využít i pro další analýzy. Techniky elektronové mikroskopie poskytují přesná a absolutní měření morfologických parametrů.

Pro exaktní popis a srovnávání morfologických parametrů je vhodné využít metod obrazové analýzy, která je schopná poskytnout kvantitativní a statisticky vyhodnotitelné výsledky. Na základě morfologických charakteristik lze rozlišit i různých původ jinak identických nanočástic (např. způsob výroby a přípravy, apod.).

Z metod prvkové analýzy lze použít stávající systémy energiově disperzní mikroanalýzy (EDS), při znalosti jeho nedostatků a omezení. Lze očekávat identifikační limity od 0.1 hmot.% u nekoincidujících linií. Problém nastává u

linií koincidujících s majoritní fází, zejména je-li potřebné identifikovat obsahy blížíci se úrovni detekčních limitů. Lepší limity detekce pro těžší prvky dává rentgenová fluorescence, ani tato metoda ale neřeší otázku analýzy nízkých obsahů lehkých prvků. Zde je nezbytné použití vlnově disperzní mikroanalýzy (WDS), popř. analýzy stopových obsahů. Zde se (i s ohledem na zkušenosti partnerských zahraničních pracovišť) jeví jako vhodné použití ICP-MS s laserovou ablací.

Pro látky, které mají krystalovou strukturu, je možná jednoznačná identifikace s pomocí RTG difrakce. Pro experimenty byl použit goniometr X'PertPRO, u kterého byly testovány různé sestavy primární rentgenové optiky. Pro velikost vzorků pod 1 mm, resp. pro analýzu jednotlivých vrstev u multikomponentních materiálů byly testovány možnosti a limity mikrodifrakce. Její nevýhodou je potřeba přesné justace vzorku a doba expozice – cca 24 hodin. Pro velikost analyzované plochy cca 1 mm lze s výhodou využít kolimátoru s různou velikostí štěrbin. Výhodou je kratší čas analýzy než u mikrodifrakce (max. 2 hodiny). Při použití optimalizovaných parametrů analýz lze s kolimátorem dosáhnout lepších intenzit a hodnot pološírek difrakcí (FWHM), než při použití mikrodifrakce. Absolutní intenzity jsou také při použití kolimátoru vyšší než se standardními automatickými divergenčními clonami (při stejné velikosti ozáření, resp. vycloněné plochy vzorku).

Limity detekce u RTG difrakce byly pro analýzy nanomateriálů zjištěny v optimálním případě až na úrovni 0.1 hmot.% (u dobře difraktující látky a nekoincidujících linií). Až po 0.5 – 3 hmot.% pro případy látek, které hůře difraktují, mají vysokou souměrnost struktury, poskytující minimum difrakcí apod. U mikrodifrakce se limity detekce mohou posunout až k úrovni 5 hmot.% vzhledem k nižším intenzitám a horším hodnotám FWHM. Metoda je však pro mikroskopické fragmenty nezastupitelná.

Pro difrakční experimenty byly použity bezdifrakční monokrystalové křemíkové podložky (ingot vytažen ve směru {100} a rozřezán na destičky o tloušťce 2 a 0.3 milimetru, řez byl veden pod úhlem cca 6 stupňů k rovině kolmé na směr růstu). Průběžně byla zjištěna potřeba použití těchto podložek i pro elektronovou mikroskopii, aby nebylo nutné mikroskopické fragmenty přenášet na jiný nosič. Z těchto důvodů bylo nezbytné vyřešit otázku vodivosti destiček, protože její nevodivost způsobovala problémy v práci ve vysokém vakuu a pro některé analytické práce je použití nízkovakuového módu nevýhodné. Po provedených experimentech byla zvolena

modifikace s krystalovou strukturou dopovanou fosforem. Destičky mají udávanou vodivost $5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, tato hodnota je pro SEM postačující (pro srovnání uhlíkové vodivé pásky speciálně určené pro SEM mají vodivost podle provedených měření cca 500 kW, některé až 5 MW).

L10

ELECTRON DIFFRACTION, ELEMENTAL AND IMAGE ANALYSIS OF NANOCRYSTALS

M. Šlouf¹, E. Pavlova¹, J. Hromádková¹, D. Králová¹, V. Tyrpekl²

¹*Institute of Macromolecular Chemistry of the Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Heyrovského namesti 2, 16206 Praha 6, Czech Republic*

²*Institute of Inorganic Chemistry to the Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., 250 68 Husinec-Rez 1001, Czech Republic
slouf@imc.cas.cz*

Transmission electron microscope (TEM) can operate in four main modes: bright field (BF), dark field (DF), electron diffraction (ED) and energy-dispersive analysis of X-rays (EDX). A TEM microscope working in all above mentioned modes (BF, DF, ED and EDX) is usually called the analytical electron microscope. It is a powerful tool for study of nanocrystals, which are invisible in light microscopes and do not diffract X-rays sufficiently. TEM/BF in combination with image analysis yields a quantitative description of nanocrystal shapes. TEM/EDX gives elemental composition of nanoparticles. TEM/ED in combination with crystallographic databases identifies known crystal structures. TEM/DF may differentiate monocrystals from twins.

Introduction

Resolution of modern TEM microscopes is well below 1 nm, which makes them suitable tools for study of nanoparticles and nanostructures in bulk materials. Both nanoparticles and nanostructures cover broad range of applications in materials science (inorganic nanoparticles, nanolayers, defects in metals and alloys), polymer science (synthetic polymer nanocomposites, block copolymers, polymer micelles) and biology (morphology of cells and viruses). This contribution is focused on analysis of nanoparticles, namely nanocrystals.

A standard modern transmission electron microscope (TEM) operates in three modes: bright field (BF), dark field (DF), and electron diffraction (ED, SAED). In TEM/BF we detect transmitted electrons and receive a “standard” TEM micrograph: a direct image, in which the dark areas appear due to diffraction and/or absorption contrast. In TEM/DF we detect (a selected portion of) scattered/diffracted electrons and obtain a direct image with “inverted” contrast. In TEM/ED we detect scattered/diffracted electrons in a different way and obtain electron diffraction pattern, which is analogous to X-ray and neutron diffraction patterns.

As an extra option, TEM microscope can be equipped with a EDX detector and work in mode of energy dispersive analysis of X-rays (EDX, EDS). In such a case we can detect characteristic X-rays and, as a result, perform

Implementace moderních mikroanalytických identifikačních metod byla na KUP podpořena projekty MVČR RN 19961997008, RN 19982000005, RN 20012003007, RN 20052005001, VD20062008B10 a VD20072010B15.

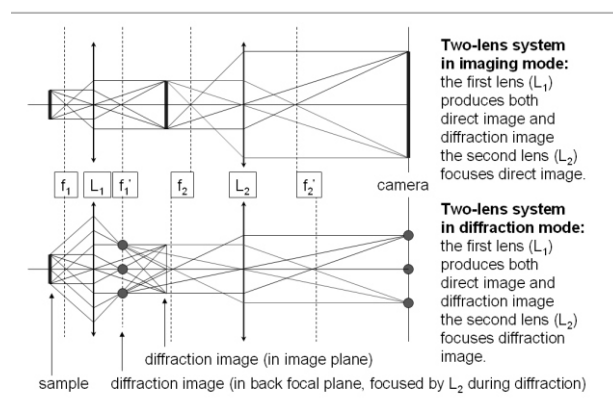
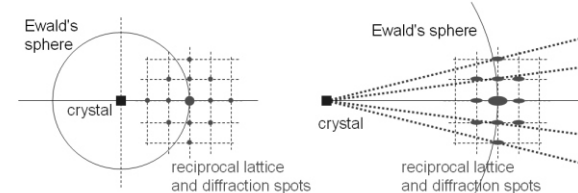


Figure 1. Imaging and diffraction mode in TEM.

XRD and ED of a cubic monocrystal, one axis parallel with primary beam.

(1) XRD: no diffraction. (2) ED: whole plane of reciprocal lattice.



Difference between XRD and ED:

- 1) Radius of Ewald's sphere = $1/\lambda$; for X-rays: $\lambda \approx 1 \text{ Å}$, for electrons $\lambda \approx 0.03 \text{ Å}$. In ED, the radius of Ewald's sphere is very high due to extremely short wavelengths.
- 2) Width of diffraction spots ($\propto 1/L$) decreases with crystal thickness ($\propto 1/L$). In ED, the crystals must be very thin and, consequently, the spots are elongated.

Figure 2. Single crystal diffraction in XRD and ED.

elemental analysis in nanoscale. A TEM microscope equipped with the four basic modes (BF, DF, ED, EDX) is usually called the analytical electron microscope.

It is a matter of course that there are also more advanced and/or special modes of TEM, such as high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), convergent beam electron diffraction (CBED), scanning transmission electron microscopy (STEM), energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM), cryo transmission electron microscopy (cryoTEM) - just to name a few. Nevertheless,

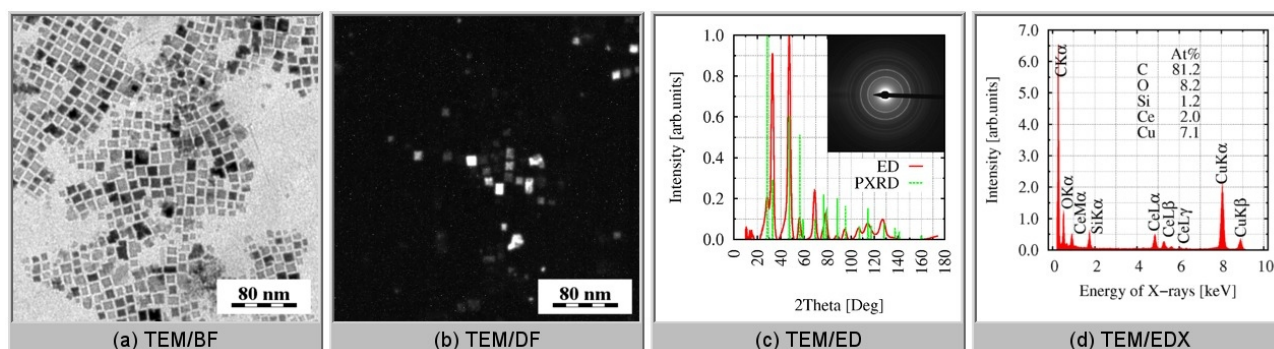


Figure 3. CeO₂ nanocubes in TEM: (a) bright field, (b) dark field, (c) electron diffraction, (d) EDX spectrum.

this contribution concentrates on the explanation of four basic modes (BF, DF, ED, EDX) and their application on study of nanocrystal shapes, elemental composition and crystal structure.

Selected theory

A modern TEM microscope is a complex optical device. Complete description of electron paths in the microscope requires high-level mathematics and physics. Nevertheless, the key features of the microscope, important from user's point of view, can be explained in a relatively simple way, as illustrated below.

TEM microscope yields both direct and diffraction images. Moreover, in modern microscopes the switch between direct and diffraction consists in pressing a single button. The basic explanation how this is possible is surprisingly simple, being based just on elements of ray optics (Fig. 1). Similar ray diagrams can be drawn for the whole TEM microscope; they can explain not only the difference between imaging and diffraction mode, but also the difference between bright-field and dark-field, selected-area electron diffraction (SAED, traditional technique) and apertureless diffraction (ED, recent technique) etc.

For single crystal X-ray diffraction, we need to use four-circle diffractometers and collect diffractions step-by-step, using either point detectors or 2D-detectors, such as CCD cameras, image plates of films. In a TEM microscope, we can see the whole plane of reciprocal lattice in one image. The basic explanation is again relatively straightforward, employing just Ewald's construction, calculation of electron wavelength and one simple formula from Fourier theory (Fig. 2).

Selected experimental results

Important advantage of TEM investigations is the fact that we can apply more methods in the same sample and obtain complete information concerning its morphology, composition and crystal structure. Figure 3 shows CeO₂ nanocubes, which were synthesized in order to be used as a microscopic marker, distinguishable from widely used

spherical nanoparticles. Cubic shape of CeO₂ nanocrystals was apparent from TEM/BF (Fig. 3a), more detailed analysis of shapes could be performed with image analysis software [1]. Monocrystalline nature of CeO₂ nanocubes was indicated by TEM/DF (Fig. 3b), as the selected diffractions come from the whole nanocrystals and not just their parts. Diffraction pattern of the observed CeO₂ nanocubes was readily obtained by means of electron diffraction (inset in Fig. 3c); ED pattern was further processed [2] and compared with calculated with calculated X-ray diffraction [3], which confirmed the CeO₂ crystal structure (Fig. 3c). EDX analysis of CeO₂ nanocubes (Fig. 3d) yielded peaks corresponding to the investigated sample (Ce, O), but also a signal from carbon-coated copper grid, on which the nanocrystals were deposited (C, Cu), and signal from impurities such as dust and oil from the nanoparticle synthesis (C, Si, O).

Conclusion

This contribution briefly describes principle and application of analytical transmission electron microscope, i.e. a TEM microscope, which works in bright field (BF), dark field (DF), electron diffraction (ED, SAED) and X-ray microanalysis (EDX, EDS) modes. Such a microscope can be used, among other things, for analysis of nanocrystals, which are too small and/or available in too small amounts for X-ray diffractometers.

References

1. Program ProcessDiffraction: J. L. Lábár, Microscopy and Analysis, 75 (2002) 9-11.
2. Program PowderCell: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/index.html>.
3. Program NIS Elements: <http://www.lim.cz>.

Acknowledgements

Financial support through grants KAN200520704 a GACR 203/07/0717 is gratefully acknowledged.

ELECTRON DIFFRACTION – SAED, CBED, PED

M. Klementová

*Institute of Inorganic Chemistry of the ASCR, v.v.i., 250 68 Husinec-Řež 1001, Czech Republic
klemari@iic.cas.cz*

Introduction

Due to a much stronger interaction of electrons with matter compared to X-rays, electron diffraction has non-negligible advantages over X-ray diffraction. Nano-objects that are too small for conventional X-ray diffraction experiment and would have to be taken to a synchrotron can be studied in the laboratory by electron diffraction. Electron diffraction is readily available on any TEM (transmission electron microscope) where it can be further combined with other complementary techniques such as imaging and/or spectroscopy. Moreover, electrons are scattered by light atoms relatively more strongly, and electron diffraction patterns can show reflections corresponding to a resolution beyond that available with X-rays. However, the much stronger interaction of electrons with matter as well as very small diffraction angles also cause strong dynamical diffraction effects, such as multiple diffraction, which hinder structural interpretation of electron diffraction patterns.

SAED – Selected-area electron diffraction

In SAED [1], a parallel beam (plane wave travelling in one direction) interacts with sample. An aperture is used to define the area from which the diffraction pattern is to be recorded from a thin sample. This aperture is typically located in the first image plane below the sample. Typical size of an area studied by SAED is a few hundred of nanometers. SAED diffraction patterns are either simple spot patterns corresponding to single-crystal diffraction or ring patterns corresponding to powder diffraction from multiple crystals with a variable orientation (Fig. 1).

SAED is commonly used for phase identification, determination of structural intergrowth, determination of growth directions *etc.* Lattice parameters from SAED have accuracy of approx. 5%, and due to multiple diffraction kinematically forbidden reflections are often present.

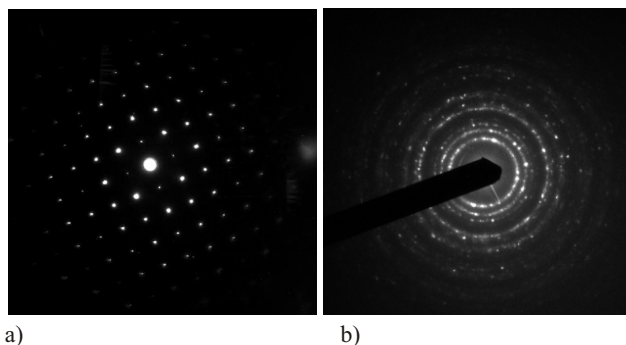


Figure 1. SAED: a) spot pattern – SnO₂ along [001], b) ring pattern – RuO₂.

CBED – Convergent-beam electron diffraction

In CBED [2], the incident electron beam is a cone of incident rays impinging on sample over a range of angles. As a result, a diffraction spot will appear as a disc in the back focal plane (Fig. 2). Such disc contains information from higher-order Laue zones (HOLZ). Using convergent beam overcomes the limitation of SAED for analyzing only areas of approx. 500 nm in size. However, with CBED, the areas studied are limited by the beam size and the beam interaction volume (approx. 10 nm).

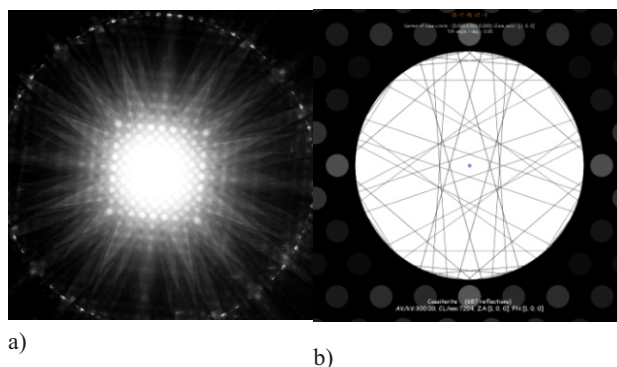


Figure 2. CBED: a) including HOLZ – SnO₂ along [001], b) simulation of centre disc of CBED by JEMS – SnO₂ along [100] [5].

CBED yields information about specimen thickness, unit-cell parameters (accuracy of approx. 0.01%), crystal system and 3D crystal symmetry (point group and space group).

PED – Precession electron diffraction

PED is equivalent to the Buerger precession technique [3] used in X-ray diffraction where the specimen as well as the photographic plate circumscribe the surface of a cone (the precession movement) with respect to the X-ray incident beam in order to record an undistorted image of reciprocal space. In the electron precession technique, it is the electron beam that is tilted and moved along the cone surface having a common axis with the TEM optical axis and with the studied zone axis of the specimen (Fig. 3).

PED was first proposed by Vincent & Midgley [4]. The data show reduced dynamical effects because there are far fewer simultaneously excited reflections in the off-zone condition. In addition, the precession integrates the diffraction intensities through the Bragg condition, which provides data sets less subject to minor sample tilt, and makes the interpretations of pattern symmetry more reliable.



References

1. W. Kossel, G. Möllenstadt, *Ann. der Phys.*, **36**, (1939), 133
2. J.B. Poole, *Philips Tech. Rundsch.*, **9**, 33.
3. M.J. Buerger, *The precession method in X-ray crystallography*. John Wiley and Sons, Inc. New York. 1964.
4. R. Vincent, P.A. Midgley, *Ultramicroscopy*, **53**, (1994), 271.
5. P. Stadelmann (2009). JEMS—ems java version, CIME-EPFL, CH-1015 Lausanne, Pierre.Stadelmann@epfl.ch.
6. <http://nanomegas.com/liveNew.php> - downloaded on June 1, 2009.

Financial support through project AV0Z40320502 is gratefully acknowledged.

CL6

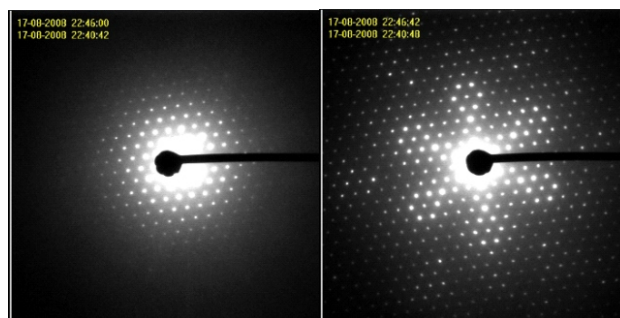
HARD RADIATION AND PDF ANALYSIS ON A LABORATORY DIFFRACTOMETER

S. Prugovecki, M. Gateshki

PANalytical B.V., Lelyweg 1, 7602 EA Almelo, The Netherlands
Stjepan.Prugovecki@panalytical.com

Pair Distribution Function (PDF) analysis has proven to be a powerful method for structural characterization of various types of materials, especially nano-sized and materials with low crystallinity. The measurements required for PDF are usually done at synchrotrons, using very short wavelength radiation.

The typical general purpose powder diffractometer has been equipped with a sealed tube with Ag anode (AgK =



a)

b)

Figure 3. Electron diffraction of mayenite: a) precession off, b) precession on [6].

SL13

Experience with testing of X-ray microdiffraction techniques for the use in forensic science

ZKUŠENOSTI S TESTOVÁNÍM RTG MIKRODIFRAKČNÍCH TECHNIK PRO POUŽITÍ VE FOREZNÍ OBLASTI

V. Goliáš¹, I. Jebavá¹, M. Kotrlý²

¹Ústav Geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, Praha 2, 128 43

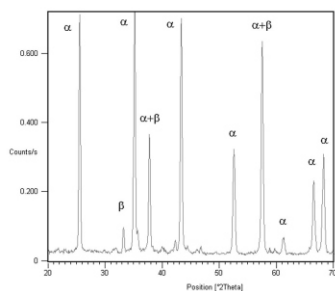
²Kriminalistický Ústav Praha, poš. schr. 62/KÚP, 170 89 Praha 7

Prášková rentgenová mikrodifrakce je progresivní analytická metoda, která umožňuje provedení komplexní fázové analýzy na ploše, která je řádově srovnatelná s plochou, která je studována ostatními standardními analytickými metodami používanými na forezních pracovištích (zejména SEM/EDS). K těmto metodám se jedná o komplementární postup, který umožňuje exaktní provedení kriminalisticko-technických expertizních úkonů bez porušení vzorku a plně zachová jeho důkazní hodnoty.

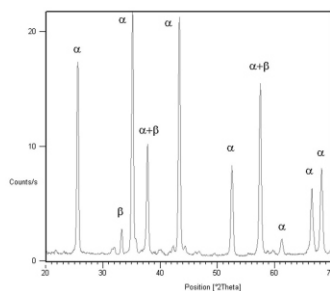
Tato laboratorní technologie umožňuje analýzu velmi malých ploch na vzorku. Primární svazek rentgenových

paprsků byl v našem případě fokusován monokapilárou s vnitřním průměrem 100 a 800 μm . Monokapilára je dutá skleněná trubice, ve které dochází k totální reflexi rentgenových paprsků. Tento efekt vytvoří z rozbíhavých paprsků úzký kvaziparalelní svazek. Cílem této práce bylo ověření limitů a zhodnocení možností využití laboratorní rentgenové práškové mikrodifrakce a vytvoření metodického postupu pro aplikaci této technologie ve forezní oblasti. Výsledky této práce budou využity při rutinním forezním vyšetřování v Kriminalistickém ústavu Praha.

Monokapilára 100 μm

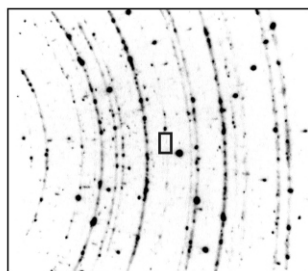


Monokapilára 800 μm

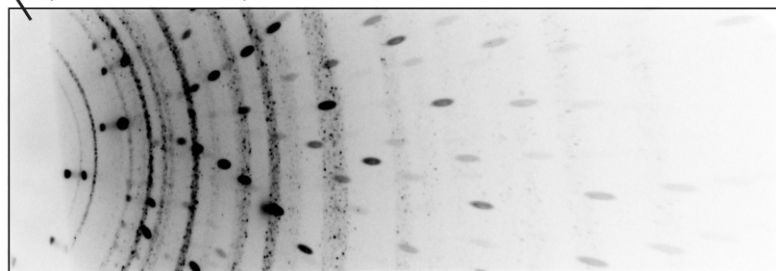


X'Celerátor

okno X'Celerátoru



zobrazovací fólie

 α β α $\alpha\beta$ α α $\alpha\beta$ $\alpha\alpha$


Obrázek 1. Snímky směsi α (cca 10 hmot. %) fázi Al_2O_3 , frakce 5 – 10 μm , zhotovené pomocí zobrazovací fólie. Snímkováno ve stacionární pozici $40^\circ 2\theta$ monokapilárami 100 a 800 μm (Cu K α), nerotováno. Porovnání stejného úseku (1 D scan) zaznamenaného detektorem X'Celerátor (nahore). Velikost průmětu vstupního okna X'Celerátoru na fólii umístěnou ve vzdálenosti 43 mm od osy difraktometru je vyznačena v levém dolním snímku

Výzkumné práce zahrnovaly několik dílčích témat. Nejprve byla mikrodifrakční technika porovnána se standardní práškovou metodou v geometrii Bragg-Brentano na reálných forenzních vzorcích a standardním materiálu (korund SRM 676). Byl zjištěn velký rozdíl v profilech difrakčních linií. Hodnoty FWHM jsou v mikrodifrakčním záznamu dvakrát až třikrát vyšší než v případě Bragg-Brentano (0,13 vs. 0,27 2θ pro (012) linii korundu). Rovněž tvar reflexí získaných mikrodifrakcí je možné fitovat konvenčními profilovými funkcemi jen s obtížemi. Na stejných vzorcích byla také testována schopnost identifikovat více fází ve směsi. V závislosti na druhu vzorku bylo mikrodifrakční technikou odhaleno většinou více fází než technikou Bragg-Brentano.

Dalším úkolem bylo určit zrnitostní limit mikrodifrakce. Byla připravena série vzorků komerčně produkovaného korundu o různých zrnitostech a výsledky byly porovnány se záznamy ze zobrazovací fólie (imaging plate), obrázek 1. Studovaný materiál obsahuje rovněž nezanedbatelný podíl β -fáze Al_2O_3 ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) v různém poměru k α - Al_2O_3 , což bylo využito pro zhodnocení kvality kvantitativní analýzy z mikrodifrakčních dat. Horní zrnitostní limit pro 100 μm kapiláru byl stanoven 10-15 μm (vzorek nerotovaný) a 25 μm (vzorek rotovaný). Při použití 800 μm kapiláry jsou stejné hranice charakterizovány pro frakce do 50 – 55 μm pro nerotovaný a 100 μm pro rotovaný vzorek.

Dále byl určen detekční limit minoritní fáze ve směsi. K tomu bylo využito směsi křemene a fluoritu v různých koncentracích. Fluorit byl vyhledávacím algoritmem odhalen až do hmotnostní koncentrace 0,5 %. Naproti tomu ve směsi sádrovec + pyrop nelze díky velkému množství difrakcí sádrovce a silným koincidenčním odhalit standardní metodikou ani příměs pyropu 10 hmot. %.

Optimalizovaný krok měření byl stanoven 0,05 2θ pro 100 μm i 800 μm kapiláru a načítací čas 2000 resp. 400 s/krok.

V neposlední řadě byly testovány různé druhy držáků vzorku. Jako nejvhodnější byl určen tzv. „bezdifrakční“ křemík se zvýšenou vodivostí, který může být rovněž použit pro analýzu stejného vzorku elektronovým skenovacím mikroskopem.

Na závěr bylo porovnáno několik vyhodnocovacích softwarů a různé mikrodifrakční instrumentace. Velmi zajímavou alternativou se jeví použití tzv. „pinhole“ kolimátoru; na totožném vzorku bylo možno v porovnání s kapilárou získat srovnatelná difrakční data pro fázovou identifikaci. Nestandardní geometrie blízká parafokusnímu uspořádání ovšem produkuje velmi „špičaté“ difrakce nevhodné pro profilové fitování.

Za financování děkujeme Ministerstvu Vnitra, projekt VD20062008B11, za pomoc mnohým milým kolegům a spolupracovníkům.



SL14

Microscopy of nanoparticles and films with nanoparticles

MIKROSKOPIE NANOČÁSTIC A VRSTEV S NANOČÁSTICEMI

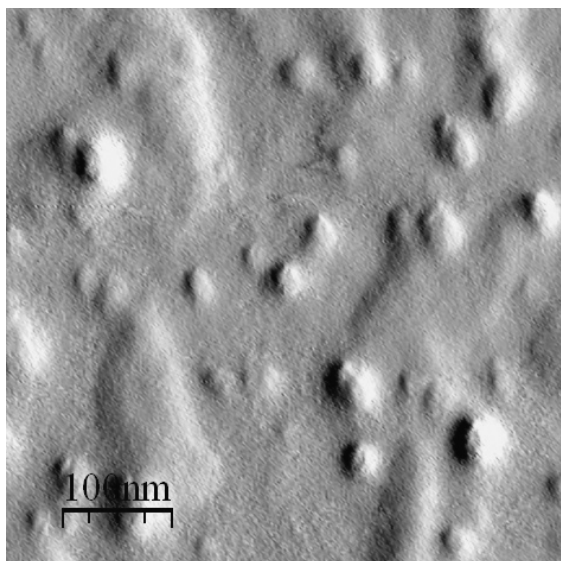
P. Kacerovský¹, K. Žďánský¹, O. Procházková¹, J. Vaniš¹, J. Grym¹, A. L. Vasiljev²,
E. M. Pašajev²

¹Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR, v.v.i. Chaberská 57, 182 51 Praha 8, Česká republika

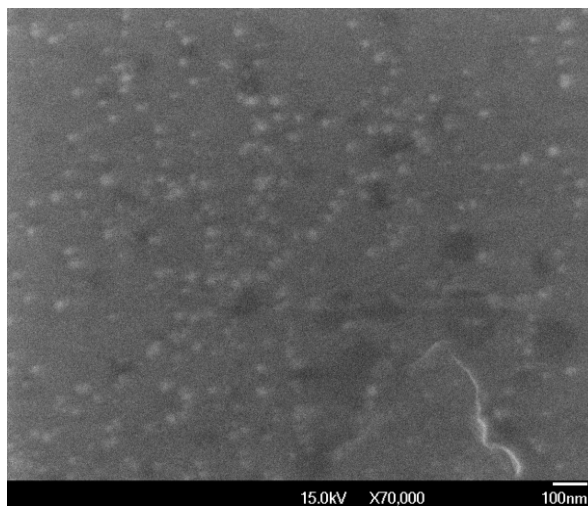
²Kurchatov Center for Synchrotron Radiation and Nanotechnology, Kurchatov sq., 123182 Moscow, Russian Federation, kacerovsky@ufe.cz

Pd-InP Schottkyho diody pro užití jako detektory vodíku byly připraveny na polo-izolačních podložkách InP:Fe elektroforetickým nanášením elektricky nabitých reverzních micel s Pd nanočásticemi z roztoku isooktanu [1, 2].

Pro studium nanosených vrstev s nanočásticemi (dále nanovrstev) byla použita řada mikroskopických a diagnostických metod: optická mikroskopie (OM), elektronová rastrovací mikroskopie (SEM) a transmisní mikroskopie (TEM, STEM) s vysokým rozlišením (HRTEM), rastrovací tunelová mikroskopie (STM), mikroskopie atomových sil (AFM). Dále diagnostické metody na měření elektrických a optických vlastností. Z analytických metod byla vybrána spektrální rentgenová prvková mikroanalýza (EDAX) a spektroskopie sekundárních iontů (SIMS), ze strukturních pak rentgenová difraktometrie (XRD, LAXRD). Pro studium mechanismu růstu nanovrstvy a topografii byly použity metody SEM a AFM. Na Obr.1 je topografie AFM nanovrstvy Pd-InP. Z třídimenzionálního měření profilu vrstvy vyplývá, že růst vrstvy do 10 nm je důsledkem zarůstání zárodkových ostrůvků. Na Obr.2 je zobrazen povrch nanovrstvy metodou SEM o tloušťce 25-30 nm, kdy při zvětšení 70 000x jsou zde ještě pozorovatelná místa původních zárodků. Důvodem použití tohoto rozsáhlého spektra metod je, že žádná metoda samostatně neposkytla jednoznačně interpretovatelné výsledky co se týče koncentrace, uspořádání a velikosti nanočástic v nanovrstvě."



Obr. 1 AFM topografie nanovrstvy Schottkyho InP-Pd diody o tloušťce 9 nm.

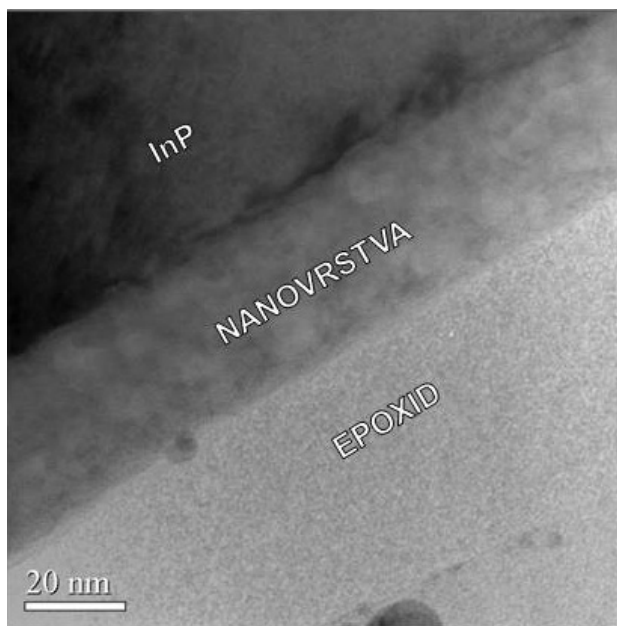


Obr. 2 SEM topografie nanovrstvy Schottkyho InP-Pd diody o tloušťce 25 nm.

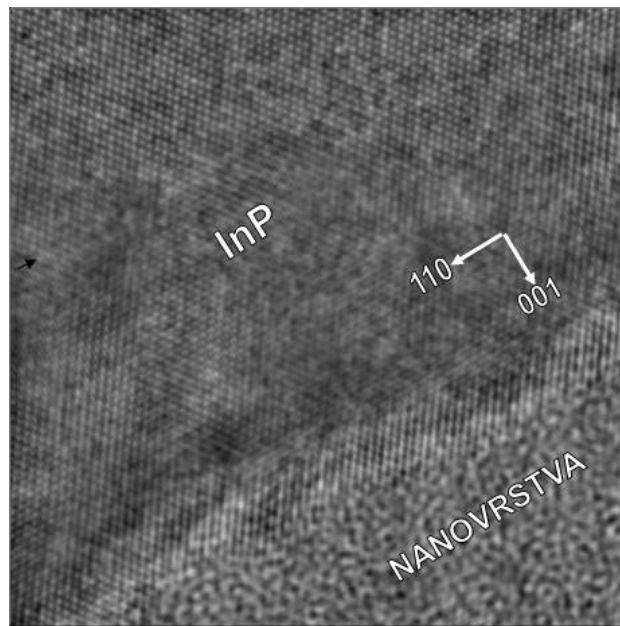
Nejrelevantnější data poskytly metody transmisní elektronové mikroskopie s atomovým rozlišením HRTEM a TEM a analytická metoda SIMS.

Z TEM zobrazení rozhraní nanovrstvy a podložky InP je možné aproximativně odečíst tloušťku deponované vrstvy 30 nm (Obr.3). Při zobrazení stejného místa při maximálním rozlišení lze pozorovat uspořádání jednotlivých atomů v rovinách mřížky podložky InP (Obr.4). Naproti tomu částice v nanovrstvě jsou neuspořádané. Důkaz depozice Pd nanočástic o rozměrech větších jak 1 nm však metodou HRTEM získán nebyl. Kvalitativní stanovení Pd v nanovrstvě bylo měřeno metodou EDAX bez průkazného výsledku. Přítomnosti Pd v nanovrstvě byla ověřována metodou SIMS [1,2] a potvrzena pozorováním plazmové rezonance při reflektanční spektroskopii. Nepřímo při měření I-V charakteristik na vrstvách připravených obdobným postupem, tj.s kladnou polarizací na podložce InP během elektroforetické depozice [1,2].

Další z otázek bylo potvrzení mřížkového uspořádání nanočástic Pd – krystalitů, které bylo zjištěno v práci [3] na základě XRD měření. Autoři použili obdobnou metodu přípravy Pd nanočástic, přičemž zjistili že se jedná o krystality o velikosti 5.1 nm. XRD měření však přítomnost krystalitů ani vrstvy Pd nepotvrdila. V kontextu provedených měření předpokládáme, že Pd nanočástice jsou v amorfním stavu a neuspořádaně rozptýleny v nanovrstvě.



Obr. 3 TEM obraz nanovrstvy na InP podložce.



Obr. 4 HRTEM vzorku na Obr.3 s amorfni nanovrstvou.

Práce byla podpořena GA ČR (projekt 102/09/1037) a GA AV ČR (projekt KAN 401220801).

1. L. K. Zdansky, P. Kaceroovsky, J. Zavadil, J. Lorincik and A. Fojtik; *Nanoscale Res. Lett.* **2** (2007) 450-454;
2. K. Zdansky, P. Kaceroovsky, J. Zavadil, J. Lorincik et al., Electrophoresis deposition of metal nanoparticles with reverse micelles onto InP, *Internat. J. Mater. Res.*, v tisku.
3. Zen-I Chou, Chia-Ming Chen, Wen-Chau Liu and Huey-ing Chen, *IEEE Electron Device Letters*, **26** (2005) 62-65.

SL15

X-RAY CHARACTERIZATION OF GaAs NANOWIRES GROWN ON Si NANOWIRES

P. Klang¹, A.M. Andrews^{1,2}, H. Detz¹, A. Lugstein², W. Schrenk¹, G. Strasser^{1,3}

¹Center for Micro- and Nanostructures, TU-Wien, Floragasse 7, Vienna, Austria

²Institute for Solid State Electronic, TU-Wien, Floragasse 7, Vienna, Austria

³Departments of Electrical Engineering and Physics, The State University of New York at Buffalo, Buffalo, NY, USA

klang@fke.tuwien.ac.at

Combining the benefits of silicon with III-V semiconductors is a goal to producing novel structures for electronic and optoelectronic applications. The Si nanowire templates were grown epitaxially on Si (111) substrates using the vapor-liquid-solid growth mechanism in a low-pressure chemical vapor deposition reactor. A 2 nm thick gold layer was previously sputtered on the substrate surface to serve as a catalyst for the silicon nanowire growth. GaAs nanowhiskers were grown on the silicon nanowire trunks in a solid-source molecular beam epitaxy system. The GaAs nanowhiskers formed tree-like structures with a 6-fold radial symmetry on the {112} side facets of the [100] Si nanowires trunks [1]. We present the X-ray diffraction study of the crystal structure of this material system.

The high-resolution X-ray diffraction measurements were performed to study the crystal properties of the GaAs nanowhiskers grown on the Si nanowire trunks. From the measured X-ray diffraction spectra we identified Si, wurtzite and zinc-blend GaAs, Au and AuGa diffraction peaks [2]. Additional to the reciprocal space maps, we measured the pole figures for the Si 111 and GaAs 111 diffraction conditions (equivalent to wurtzite 0002 diffractions) to find the relationship between Si and GaAs crystal structures. The peak positions in the pole figure for Si 111 diffraction are in a very good agreement with the peaks in the pole diagram for GaAs 111 diffraction (see Figure 1) and, therefore, we can conclude the GaAs nanowhiskers were grown hetero-epitaxially on the sidewalls of silicon nanowires.

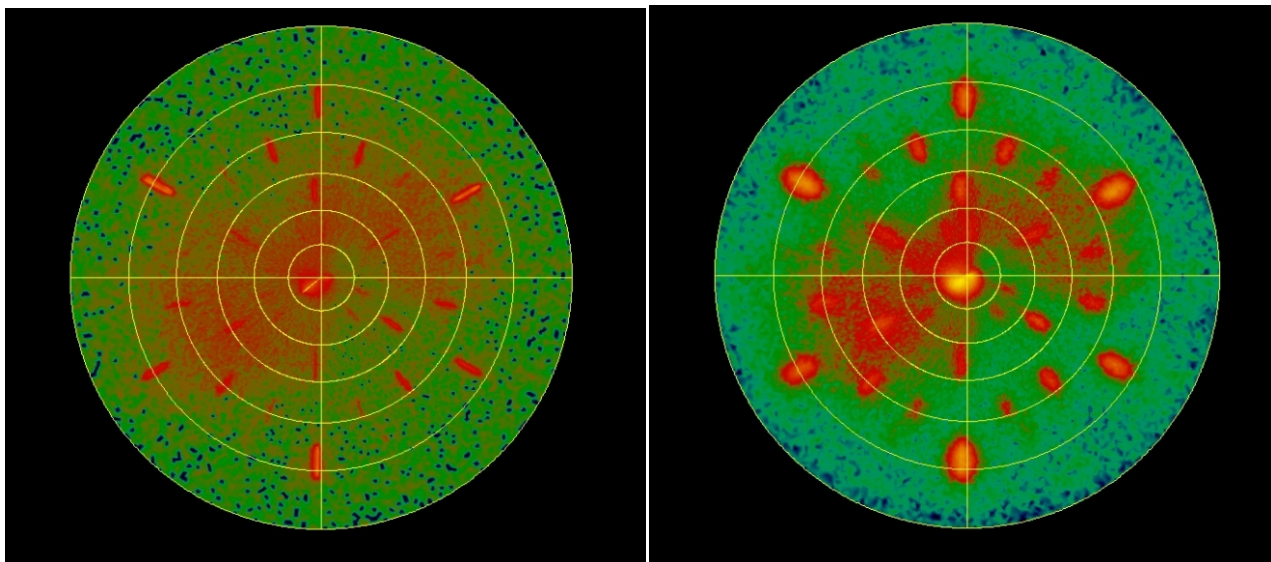


Figure 1. Pole figures for Si 111 and GaAs 111 (0002) diffraction.

For better understanding of crystal properties of GaAs nanowhiskers, we investigate the growth of the GaAs nanowires on planar Si (112) wafers with various pre-growth surface treatments. We removed the native silicon oxide using buffered hydrofluoric acid (HF) from one half of the Si (112) wafer. A 2 nm thick sputtered Au layer was deposited on the surface as a catalyst. The final step was an additional HF dip to obtain 4 different zones on the sample. At the end, we grew GaAs with the equivalent layer thickness of 200 nm in our molecular beam epitaxy system. The 4 different zones were visible on the surface after the growth. High density oriented nanowires were observed only on the part of the sample which was exposed to HF only after the Au layer deposition. The scanning electron microscopy (SEM) image of the cleave edge of this part of the sample is shown in the Figure 2.

We observed ordered GaAs nanowires on Si (112) substrate. From the SEM image of the cleaved edge we can see that these nanowires are tilted under an angle of 19.65° from the substrate normal. This tilt corresponds to the angle

between [112] and [111] direction. High resolution TEM analysis confirmed that the GaAs [0001] nanowires were grown in the wurtzite crystal structure along the Si [111] direction as we expected from XRD and SEM.

The pole figures of Si 111 and GaAs 111 diffraction confirm the hetero-epitaxial growth of the GaAs nanowhiskers on silicon nanowire trunks. Based on the analysis of GaAs nanowires grown on Si (112) substrates we can conclude the GaAs nanowhiskers are grown on the {112} facets of the Si nanowire trunks in the Si [111] directions. We also confirmed the wurtzite structure of the GaAs nanowhiskers with the [0001] growth direction.

1. A. Lugstein, A.M. Andrews, M. Steinmair, Y. Hyun, E. Bertagnolli, M. Weil, P. Ponratz, M. Schramböck, T. Roch, G. Strasser, *Nanotechnology*, **18**, (2007), 355306.
2. H. Detz, P. Klang, A.M. Andrews, A. Lustein, M. Steinmair, Y.J. Hyun, E. Bertagnolli, W. Schrenk, G. Strasser, *Journal of Crystal Growth*, **311**, (2009), 1859

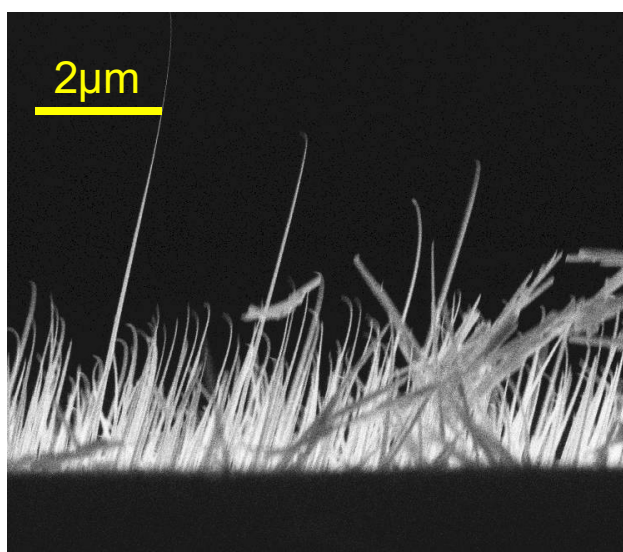


Figure 2. SEM image of the GaAs nanowires grown on Si (112) substrate tilted by 19.65° .